1946

MARIO FORMISANO, ALBERTO SIMONCINI, ANTONIO MEDURI

RICERCHE SUL "CALORE ROSSO" DELLE PELLI SALATE

IV - Studio dei mezzi per prevenire l'alterazione.

Nota relativa ad un gruppo di ricerche eseguite con il contributo del Dipartimento di Agricoltura U.S.A. (Legge Pubblica 480).

Estratto dal « Bollettino della Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti »
Vol. XXXIX - Febbraio 1963 N. 1

MARIO FORMISANO, ALBERTO SIMONCINI, ANTONIO MEDURI

RICERCHE SUL "CALORE ROSSO" DELLE PELLI SALATE

IV - Studio dei mezzi per prevenire l'alterazione.

Nota relativa ad un gruppo di ricerche eseguite con il contributo del Dipartimento di Agricoltura U.S.A. (Legge Pubblica 480).

Estratto dal « Bollettino della Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti »
Vol. XXXIX - Febbraio 1963 N. 1

Premessa

Con la presente nota diamo conto dei risultati finora acquisiti utilizzando alcune sostanze capaci di inibire il manifestarsi del « calore rosso » sulle pelli bovine salate.

I risultati in parola ci consentono di estendere l'applicazione di talune delle sostanze considerate al campo industriale e ciò al fine di avere conferma circa l'efficacia dei mezzi che andremo a proporre.

Materiale e tecniche

Una prima prova orientativa è stata istituita come segue:

Il brodo-sale, preparato *more solito* [9] ed insemenzato con 1 ml di una sospensione concentrata (1:3 in acqua-sale sterile al 20% di NaCl) di un miscuglio degli 11 microrganismi da noi precedentemente caratterizzati [8, 9, 10], è stato trattato con i seguenti prodotti, presi separatamente:

1) Carbonato sodico + Naftalina (6% + 2% rispettivamente); 2) Clorito sodico; 3) Fluoruro sodico; 4) Solfato mercuroso; 5) Borato di zinco; 6) Dimetilditiocarbammato di zinco; 7) Cloridrato di chinina; 8) Sulfatiazolo, tutti alla concentrazione di 0,05%.

Sono state determinate spettrofotometricamente le rispettive curve di crescita (fino al 15° giorno di incubazione) confrontandole contro un « bianco » rappresentato da brodo-sale al 27,5% di NaCl insemenzato sempre col miscuglio di tutti i ceppi.

Contemporaneamente gli stessi prodotti sono serviti per trattare il NaCl commerciale e salare dischi di pelli bovine nostrane fresche e di pelli Packers indenni dall'alterazione.

Queste venivano abbandonate all'aria ambiente, dopo essere state infet-

tate con 5 ml% su peso-pelle di una sospensione concentrata del miscuglio dei nostri germi alofili cromogeni, specifici del « calore rosso » [8, 9, 10], per un periodo di 60 giorni.

Laddove i risultati erano positivi o pressochè tali, nel senso cioè che le sostanze impiegate lasciavano desumere che potevano esplicare azione battericida o batteriostatica, si istituiva una seconda serie di prove utilizzando le sostanze predette a concentrazioni varianti dal 50% in più al 50% in meno rispetto alla concentrazione iniziale del 0,05% su peso-sale.

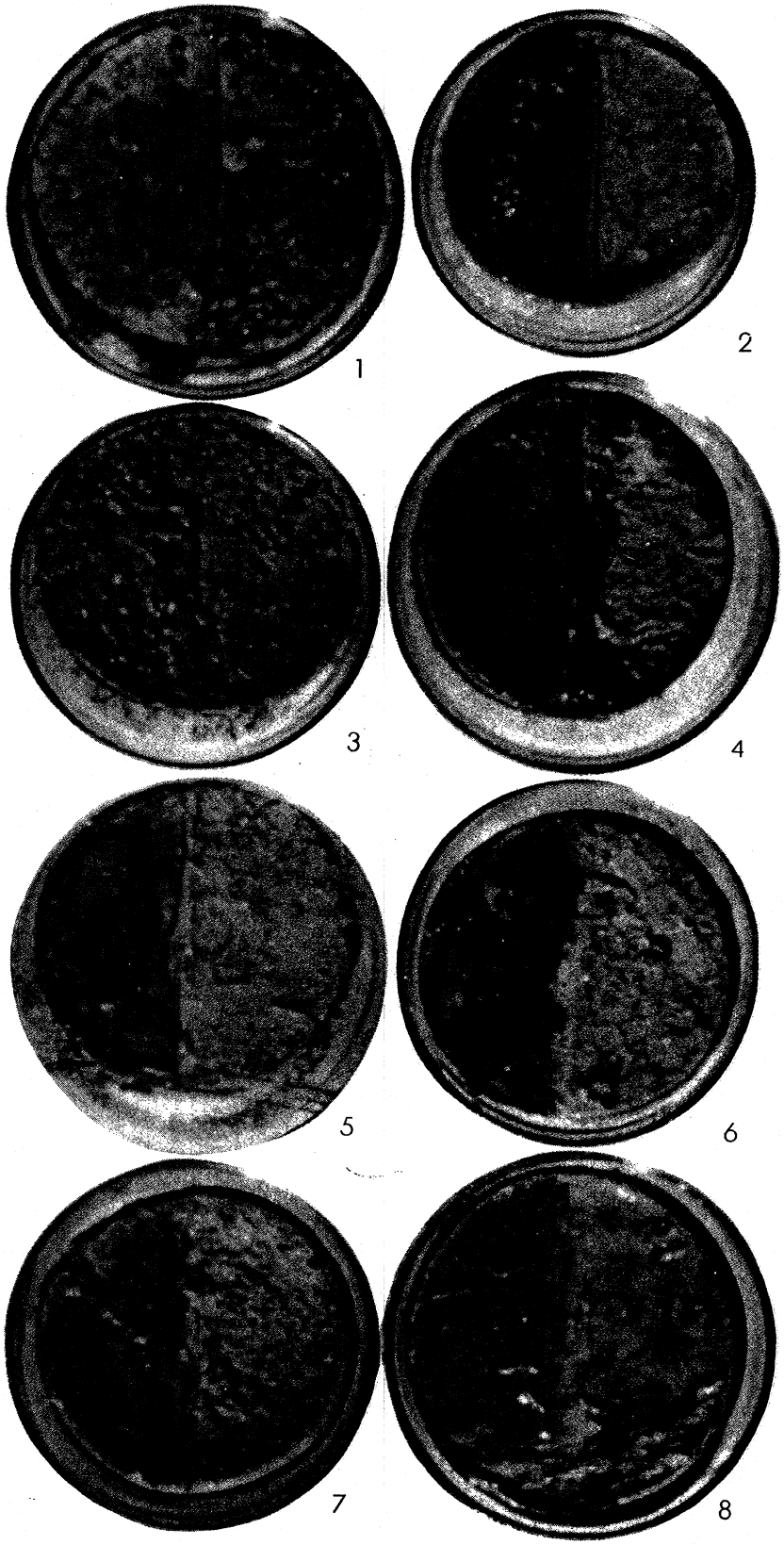
Non abbiamo utilizzato quelle sostanze che, pur presentando una attività batteriostatica evidente, si sarebbero dovute impiegare a forti concentrazioni il che, a parte l'incidenza economica, avrebbe potuto causare effetti secondari, non più eliminabili, anche sulla pelle stessa impedendone, per conseguenza, l'utilizzazione commerciale.

Ci piace ricordare subito che la scelta delle sostanze (*) non è stata casuale, ma si è fondata su una triplice considerazione e precisamente: in primo luogo, avendo accertato [10] che il « calore rosso », che normalmente interessa soltanto la zona superficiale del « lato carne » delle pelli, non si estende agli strati sottostanti, sarebbe stato sufficiente scegliere sostanze che, agendo per contatto sulla superficie della pelle stessa, avrebbero impedito l'insorgere, l'impiantarsi ed il prosperare della microflora alofila cromogena specifica; in secondo luogo, il miscuglio di carbonato sodico + naftalina è stato scelto in quanto in Italia questo additivo serve a denaturare il sale comune che viene destinato alla salatura delle pelli fresche di macello; in terzo luogo, i composti utilizzati, univano quasi sempre un relativo basso costo all'assenza di azioni secondarie sulla struttura e sui caratteri merceologici delle pelli da destinarsi alle consuete ulteriori utilizzazioni.

Risultati

Nella tavola illustrativa e nella tabella che seguono sono riuniti i risultati ottenuti nelle prove preliminari.

(*) Abbiamo adoperato: carbonato di sodio, naftalina, fluoruro sodico, solfato mercuroso, prodotti « RP » della C. Erba; clorito sodico, della Società Aniene con titolo 80% di prodotto attivo; borato di zinco della British Drug Houses Ltd; dimetilditiocarbammato di zinco, sotto il nome commerciale di Criptam della Siapa, avente un titolo dell'80% di prodotto attivo; cloridrato di chinina FU e sulfatiazolo Codex della C. Erba.


1
2
3
4
5
6
7
8

tate con 5 ml% su peso-pelle di una sospensione concentrata del miscuglio dei nostri germi alofili cromogeni, specifici del « calore rosso » [8, 9, 10], per un periodo di 60 giorni.

Laddove i risultati erano positivi o pressochè tali, nel senso cioè che le sostanze impiegate lasciavano desumere che potevano esplicare azione battericida o batteriostatica, si istituiva una seconda serie di prove utilizzando le sostanze predette a concentrazioni varianti dal 50% in più al 50% in meno rispetto alla concentrazione iniziale del 0,05% su peso-sale.

Non abbiamo utilizzato quelle sostanze che, pur presentando una attività batteriostatica evidente, si sarebbero dovute impiegare a forti concentrazioni il che, a parte l'incidenza economica, avrebbe potuto causare effetti secondari, non più eliminabili, anche sulla pelle stessa impedendone, per conseguenza, l'utilizzazione commerciale.

Ci piace ricordare subito che la scelta delle sostanze (*) non è stata casuale, ma si è fondata su una triplice considerazione e precisamente: in primo luogo, avendo accertato [10] che il « calore rosso », che normalmente interessa soltanto la zona superficiale del « lato carne » delle pelli, non si estende agli strati sottostanti, sarebbe stato sufficiente scegliere sostanze che, agendo per contatto sulla superficie della pelle stessa, avrebbero impedito l'insorgere, l'impiantarsi ed il prosperare della microflora alofila cromogena specifica; in secondo luogo, il miscuglio di carbonato sodico + naftalina è stato scelto in quanto in Italia questo additivo serve a denaturare il sale comune che viene destinato alla salatura delle pelli fresche di macello; in terzo luogo, i composti utilizzati, univano quasi sempre un relativo basso costo all'assenza di azioni secondarie sulla struttura e sui caratteri merceologici delle pelli da destinarsi alle consuete ulteriori utilizzazioni.

Risultati

Nella tavola illustrativa e nella tabella che seguono sono riuniti i risultati ottenuti nelle prove preliminari.

(*) Abbiamo adoperato: carbonato di sodio, naftalina, fluoruro sodico, solfato mercuroso, prodotti « RP » della C. Erba; clorito sodico, della Società Aniene con titolo 80% di prodotto attivo; borato di zinco della British Drug Houses Ltd; dimetilditiocarbammato di zinco, sotto il nome commerciale di Criptam della Siapa, avente un titolo dell'80% di prodotto attivo; cloridrato di chinina FU e sulfatiazolo Codex della C. Erba.

Brodo comune di carne insemenzato col miscuglio degli 11 ceppi e addizionato di:	Concentrazione %	Diluizioni effettuate al momento della lettura (2)	Rapporto percentuale (3)	Numero di germi (4) in milioni/ml al		Sviluppo del « calore rosso » (5) su pelli bovine trattate come in precedenza e tenute per 60 giorni a temperatura ambiente		Note
				5° giorno	15° giorno	Pelli nostrane	Pelli Packers	
1) Sale comune commerciale (1)	27,5	1 : 10	100	60	150	++	+++	(1) Prova in bianco ;
2) Sale comune commerciale + naftalina + carbonato sodico	27,5 2,0 6,0	1 : 10	81,45	22,1	45,0	±	±±	(2) le diluizioni si sono rese necessarie perchè le sostanze aggiunte inducevano al brodo una certa torbidità iniziale ;
3) Sale comune commerciale + clorito sodico	27,5 0,05	1 : 10	72,63	3,8	6,9	±	±	(3) la crescita (al 15° giorno) nel brodo-controllo (1) è stata fatta eguale a 100 ;
4) Sale comune commerciale + fluoruro sodico	27,5 0,05	1 : 10	98,34	7,5	18,5	++	++	(4) 100 cc. di agar comune di carne, addizionato dei sali come in colonna 1, sono stati insemenzati con 1 ml di una sospensione diluita da 10^{-1} a 10^{-6} di un miscuglio degli 11 ceppi ;
5) Sale comune commerciale + solfato mercuroso	27,5 0,05	1 : 10	70,10	6,5	11,4	—	±	
6) Sale comune commerciale + borato di zinco	27,5 0,05	1 : 10	41,26	2,52	2,60	—	—	
7) Sale comune commerciale + dimetilditiocarbammato di zinco	27,5 0,05	1 : 20	45,80	4,55	5,21	—	—	D. O. della sospensione microbica iniziale = 0,02 al Beckman a 605 mμ ;
8) Sale comune commerciale + cloridrato di chinina	27,5 0,05	1 : 10	41,39	1,75	1,81	—	—	(5) la infezione è stata provocata con 5 ml% su peso-pelle di una sospensione concentrata (5×10^9 cellule/ml) del miscuglio dei nostri alofili cromogeni.
9) Sale comune commerciale + sulfatiazolo	27,5 0,05	1 : 10	51,64	5,5	7,1	±	±±	

La tavola rappresenta dischi di pelli Packers da noi infettati col miscuglio di tutti i nostri alofili cromogeni e trattati per metà (lato destro del singolo disco): con carbonato sodico + naftalina (fig. 1); con clorito sodico (fig. 2); con fluoruro sodico (fig. 3); con solfato mercuroso (fig. 4); con borato di zinco (fig. 5); con dimetilditiocarbammato di zinco (fig. 6); con cloridrato di chinina (fig. 7); con sulfatiazolo (fig. 8).

Si deduce da quanto riportato in tabella e in tavola che le sostanze che hanno manifestato una più marcata azione inibente sulla crescita dei nostri alofili sono state in ordine decrescente: borato di zinco; cloridrato di chinina; dimetilditiocarbammato di zinco; sulfatiazolo; solfato mercuroso; clorito sodico.

Con questi prodotti abbiamo istituito altre prove *in vitro* adoperando concentrazioni variabili dal 50 % in più o in meno rispetto a quella del 0,05% su peso-pelle, impiegata in precedenza.

I risultati di questa seconda serie di prove, ottenuti facendo eguale a 100 i valori spettrofotometrici della curva normale di crescita, in brodo-sale sec. Anderson [9], per ciascun ceppo, sono riuniti nei grafici che seguono in cui le concentrazioni impiegate, a parità di azione inibente, sono state rispettivamente per il dimetilditiocarbammato di zinco del 0,0035% (composto A); per il clorito sodico del 0,02% (composto B); per il borato di zinco del 0,005% (composto C); per il solfato mercuroso del 0,005% (composto D); per il cloridrato di chinina del 0,02% (composto E); per il sulfatiazolo del 0,02% (composto F).

Per convalidare i risultati ottenuti nelle prove *in vitro* abbiamo trattato 6 gropponi di pelli bovine nostrane fresche di macello, del peso medio di 15-18 Kg, con cloruro sodico commerciale addizionato dei sali fin quì sperimentati ed infettate con il miscuglio dei nostri germi alofili specifici (1 ml% su peso-pelle di una sospensione concentrata di cellule 6×10^9).

Le pelli stesse sono state tagliate a metà costituendo pertanto due serie di cui una è stata conservata in frigorifero a 5°C (realizzando così la classica conservazione delle pelli, normalmente posta in atto nell' industria conciaria) e l'altra è stata abbandonata all'aria, sottoponendola cioè alla variabilità dei fattori dell'ambiente e perciò nelle peggiori condizioni di conservazione. Nell'uno e nell'altro caso il periodo di osservazione è stato protratto fino a 6 mesi dal trattamento.

Orbene, ad eccezione delle pelli salate con $NaCl + Hg_2SO_4$ e tenute in condizioni ambientali naturali le quali presentarono alcune alterazioni intorno al 3° mese dal trattamento (che invece non si verificò fino al 4° mese di conservazione in frigorifero) tutte le altre pelli, ed in maniera spiccata-

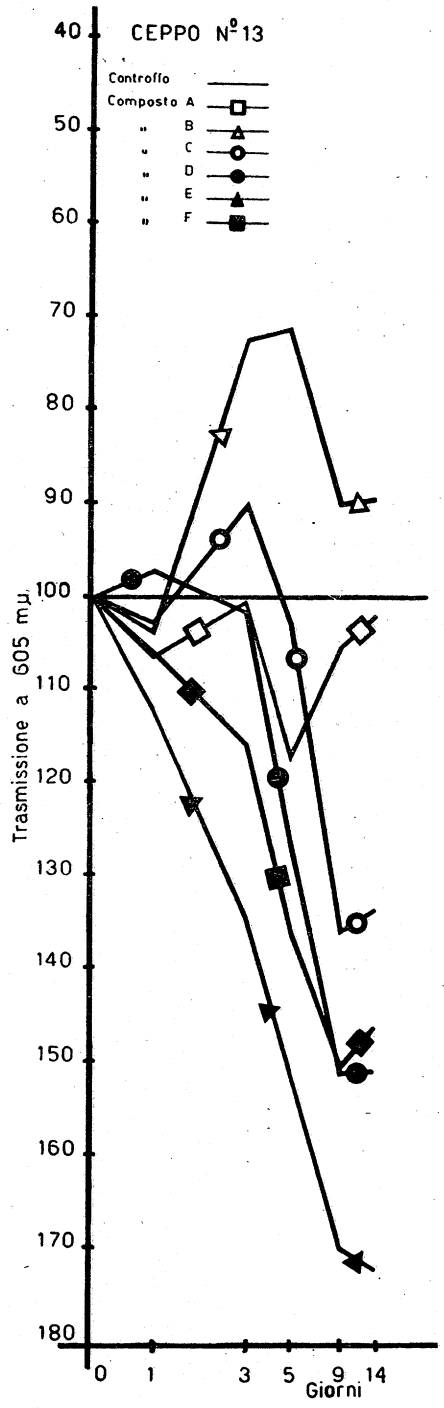

CEPPO N° 13
Controllo
Composto A
" B
" C
" D
" E
" F
Trasmissione a 605 mμ
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0
1
3
5
9
14
Giorni

Fig. 9

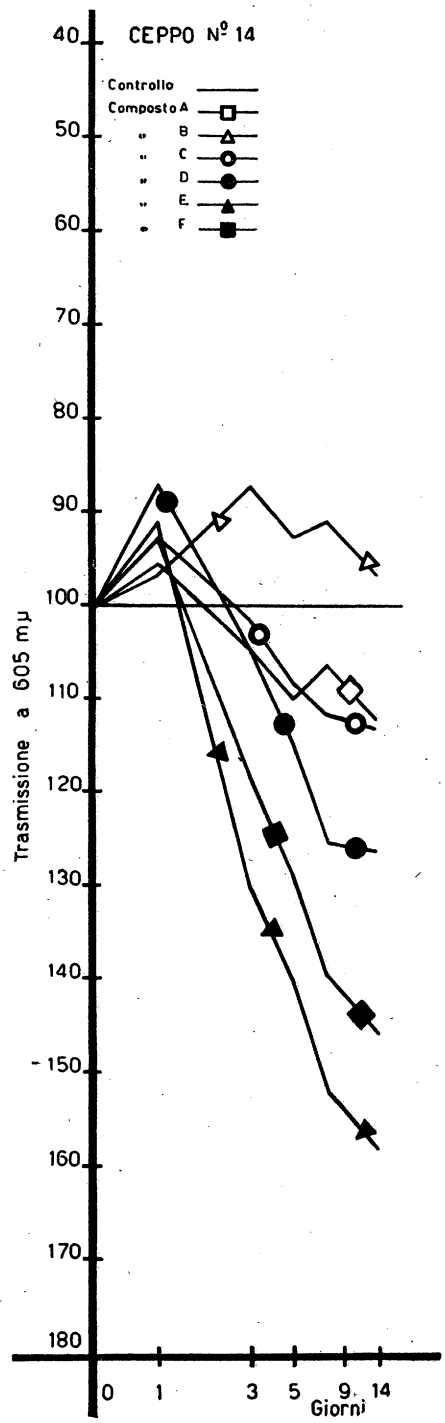

CEPPO N° 14
Controllo
Composto A
" B
" C
" D
" E
" F
Trasmissione a 605 mμ
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0
1
3
5
9
14
Giorni

Fig. 10

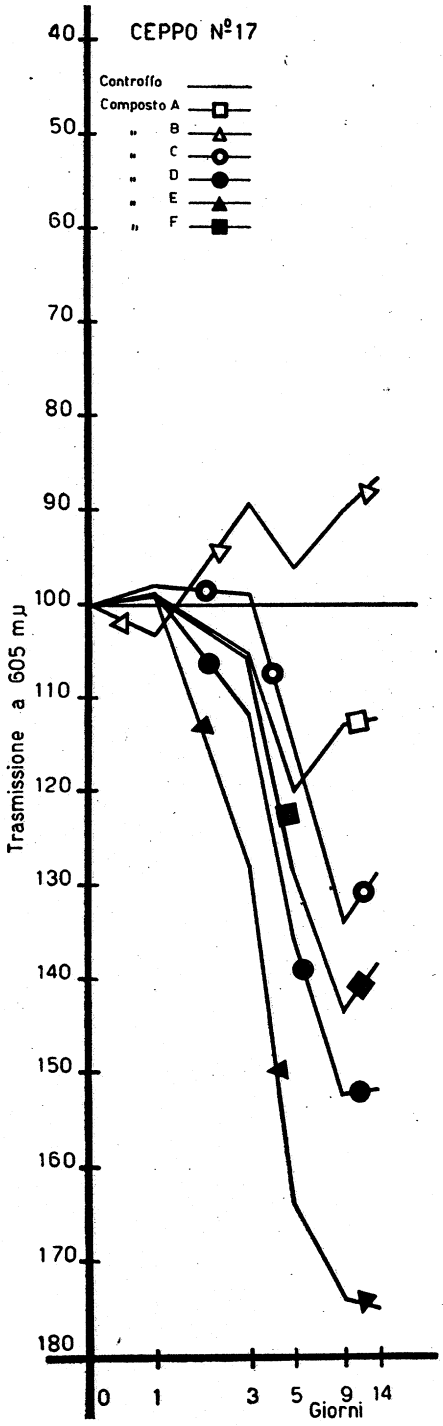

CEPPO N°17
Controllo
Composto A
B
C
D
E
F
Trasmissione a 605 mμ
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0
1
3
5
9
14
Giorni

Fig. 11

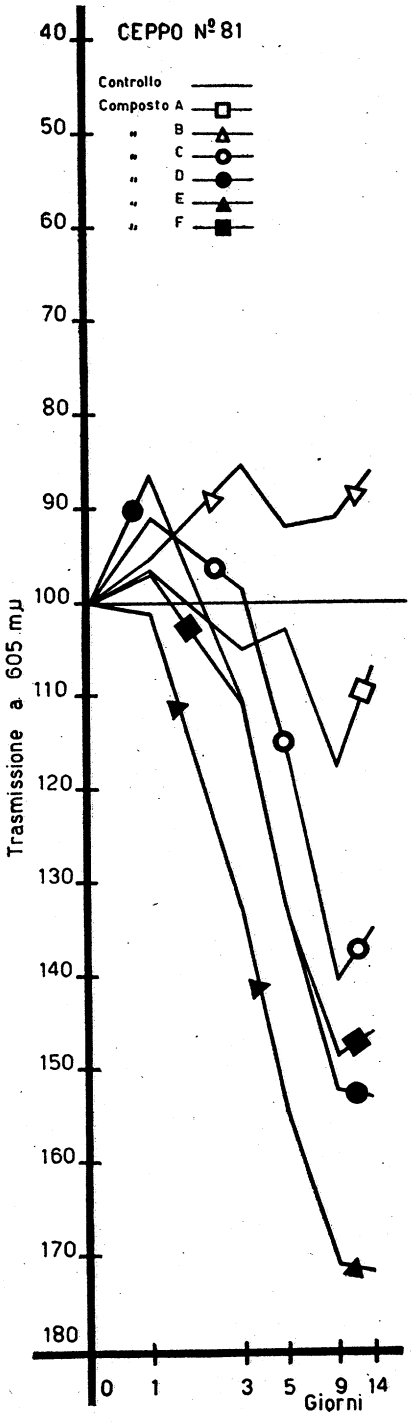

CEPPO N° 81
Controllo
Composto A
B
C
D
E
F
Trasmissione a 605 mμ
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0
1
3
5
9
14
Giorni

Fig. 12

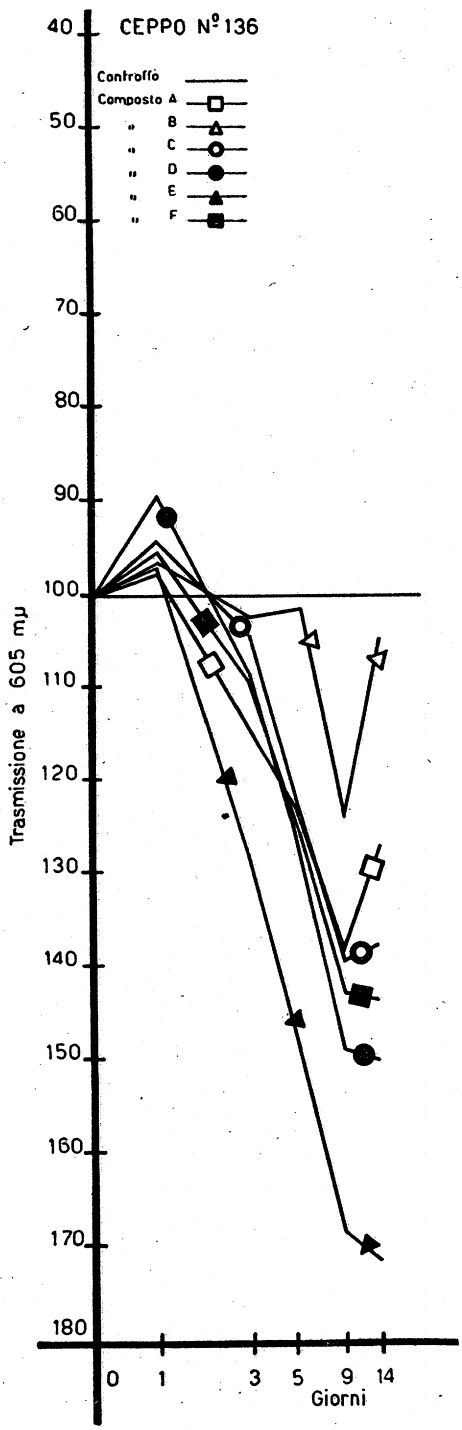

CEPPO N°136
Controllo
Composto A
" B
" C
" D
" E
" F
Trasmissione a 605 mμ
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0
1
3
5
9
14
Giorni

Fig. 15

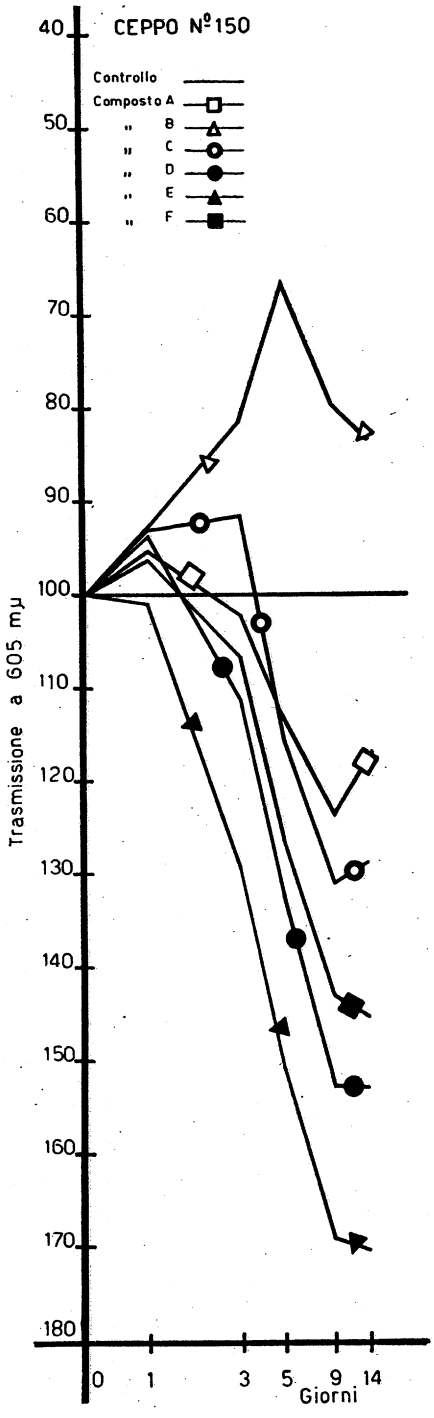

CEPPO N°150
Controllo
Composto A
" B
" C
" D
" E
" F
Trasmissione a 605 mμ
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0
1
3
5
9
14
Giorni

Fig. 16

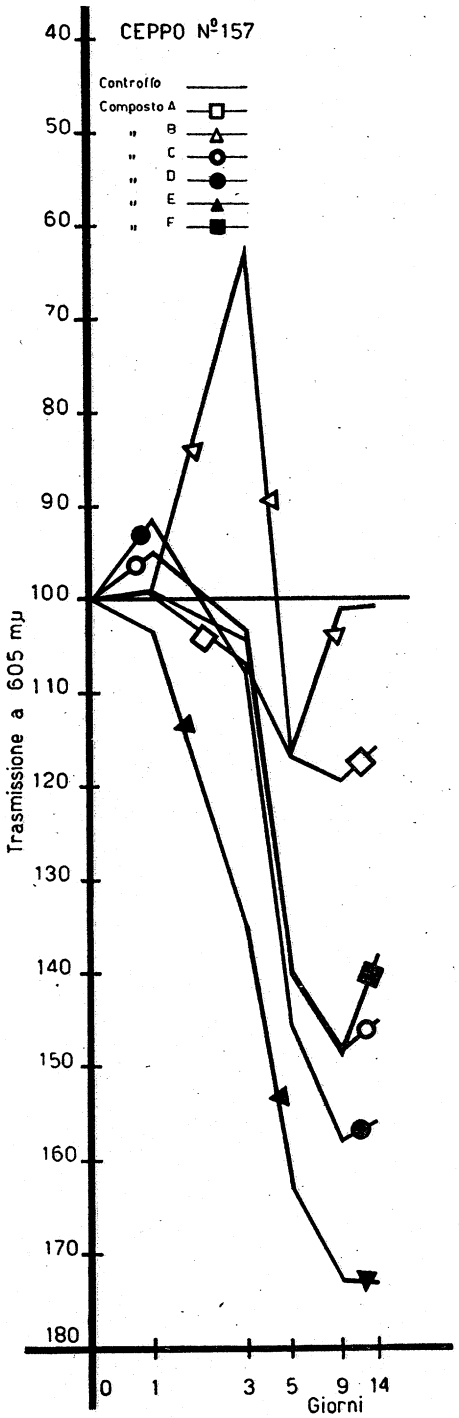

CEPPO N°157
Controllo
Composto A
" B
" C
" D
" E
" F
Trasmissione a 605 mμ
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0
1
3
5
9
14
Giorni

Fig. 17

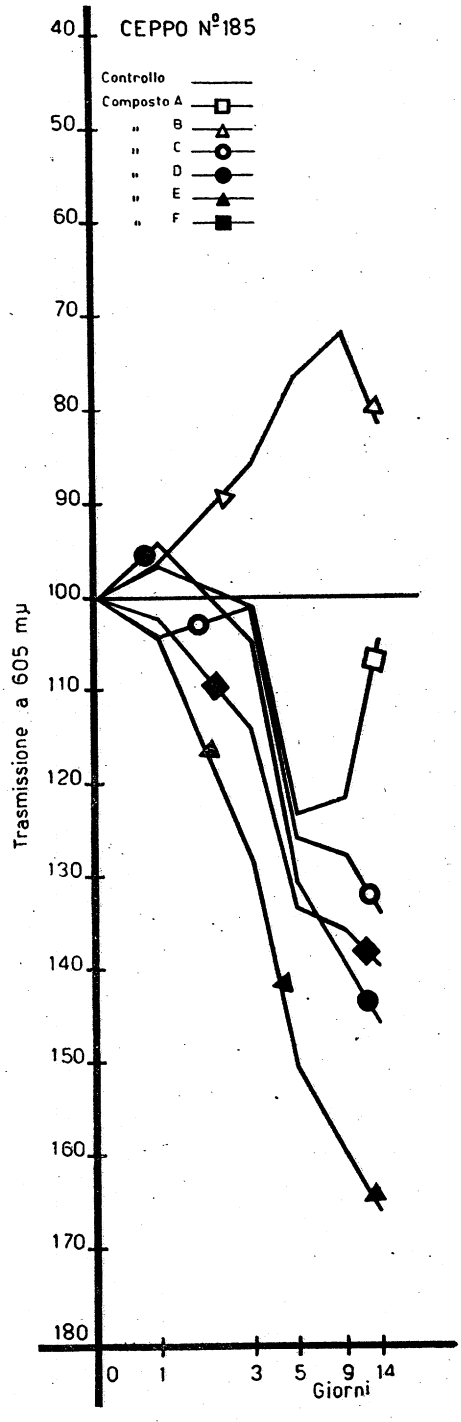

CEPPO N°185
Controllo
Composto A
" B
" C
" D
" E
" F
Trasmissione a 605 mμ
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0
1
3
5
9
14
Giorni

Fig. 18

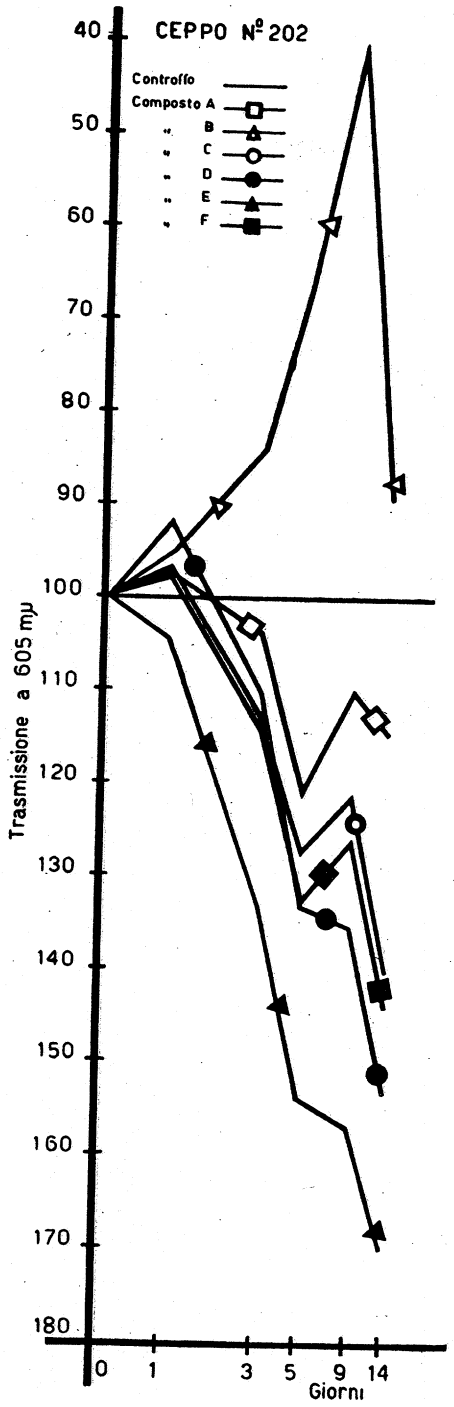
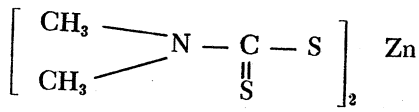
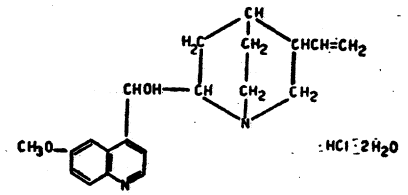


Fig. 19

mente evidente quelle trattate con i composti di zinco.

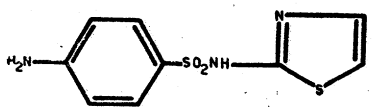


e $3ZnO \cdot 2B_2O_3$ e con:



rimasero indenni dal manifestarsi del « calore rosso » (fig. 20 e 21).

Il sulfatiazolo:



ha dato talora risultato incerto in quanto sulle pelli si manifestarono alcune chiazze colorate, ma al riguardo dobbiamo presumere che la parziale inefficacia sia da attribuirsi alla difforme distribuzione del composto su tutta la superficie della pelle, laddove le rispettive prove *in vitro* avevano dato sempre esito positivo (cioè assenza di « calore rosso ») e tutto ciò — ben s'intende — in rapporto alla prova di controllo in cui l'insorgere ed il diffondersi dell'alterazione specifica era evidente macroscopicamente già dopo 20 giorni dal trattamento col solo NaCl commerciale.

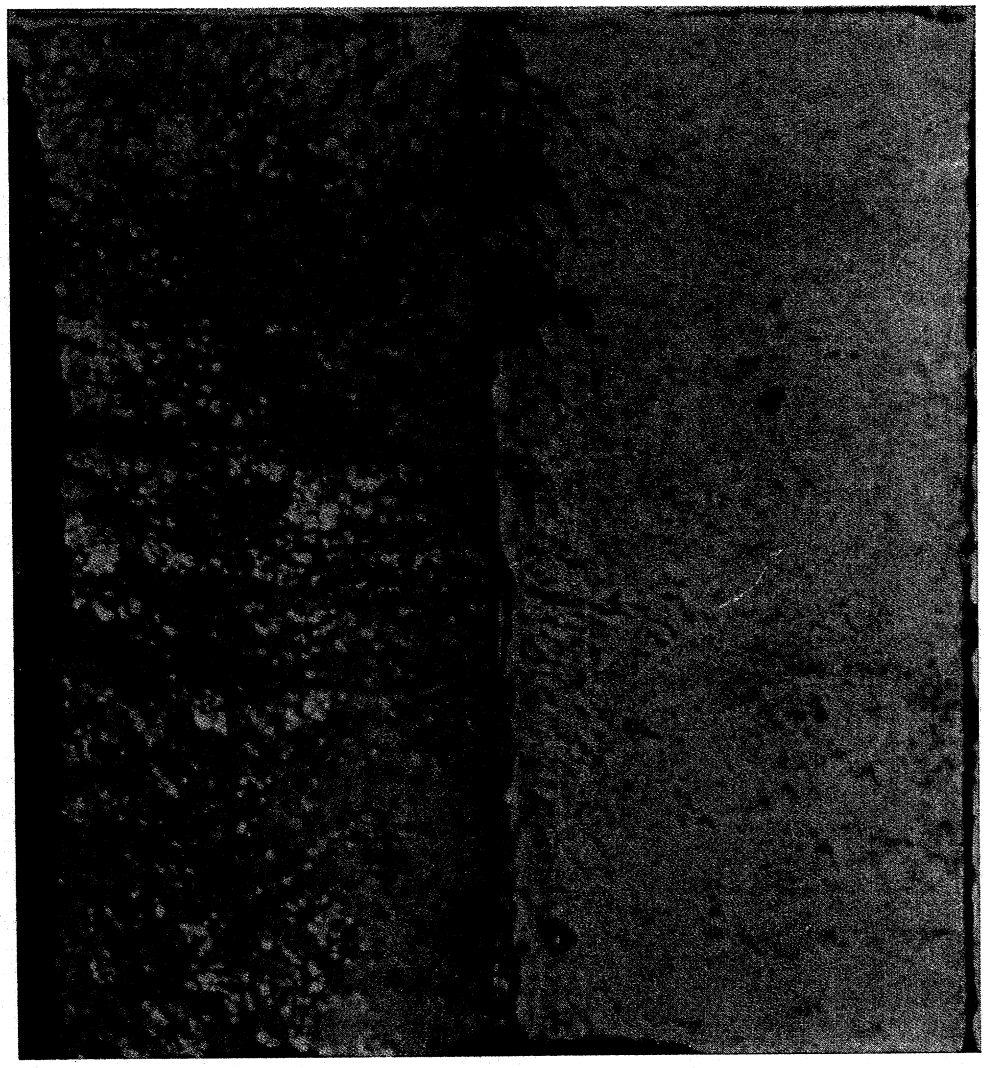


Fig. 20

(*a sinistra*: controllo: pelle infettata coi nostri alofili cromogeni; *a destra*: pelle infettata con gli alofili cromogeni ma trattata con dimetilditiocarbammato di zinco)

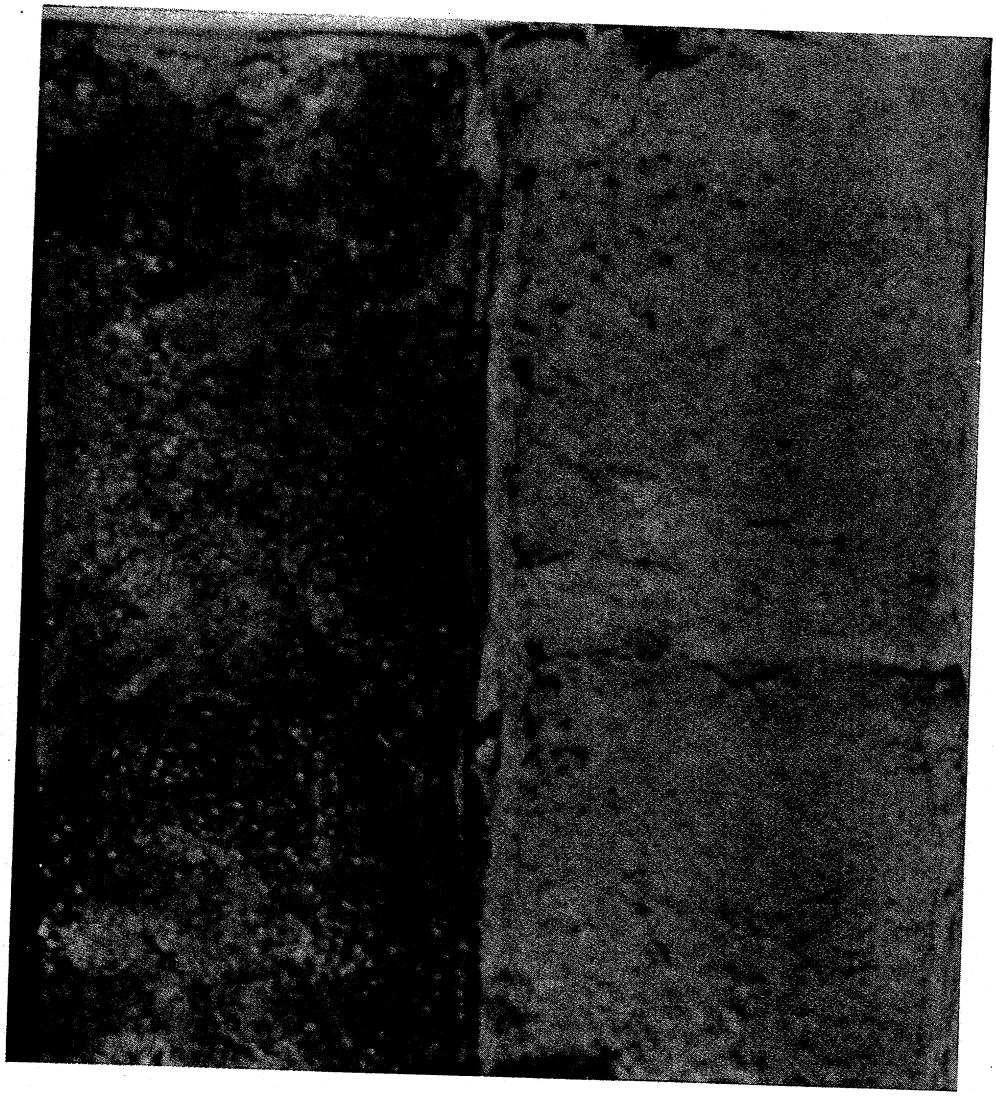


Fig. 21

(*a sinistra*: controllo: pelle infettata coi nostri alofili cromogeni;
a destra: pelle infettata con gli alofili cromogeni ma trattata con cloridrato di chinina)

Considerazioni e conclusioni

Il problema riguardante la scelta e l'impiego di mezzi o tecniche capaci di impedire o ridurre il danno di « calore rosso » sulle pelli salate ha richiamato l'attenzione dei ricercatori, può dirsi nel momento stesso in cui è stata osservata per la prima volta l'alterazione.

Purtroppo però fino ad oggi le diverse metodiche proposte non hanno trovato applicazione con risultati pratici positivi.

Noi non intendiamo passare in rassegna critica i contributi già noti al riguardo, ma ci piace segnalare, tra i più recenti i lavori di Arnold [1], di Brown e Schenectady [2], di Cordon e coll. [5], di Dempsey [6, 7], di Gastellu e coll. [11], di Geigy [12], di Hausam [15], di Nandy e Sen [16], di Orlita-Orlitova [17], di Simoncini [20], di Würtenberger [24], ecc. Da essi risulta che sono stati patrocinati mezzi chimici di preservazione (clorofenoli, paraclorometacresoli, naftalina, paludrina, ecc.) o mezzi fisici (riscaldamento del NaCl per la salatura e successiva ricristallizzazione, conservazione con carta, protezione con materiali tensioattivi, ecc.), che, come si è detto, non hanno purtroppo risolto il problema.

Tra le sostanze chimiche (le più facilmente impiegabili nell'industria) abbiamo scelto diversi sali inorganici ed organici; sicchè oggi, con i risultati delle indagini sperimentali fin quì acquisiti [8, 9, 10] riteniamo di potere indicare alcuni mezzi che possono prevenire l'insorgere dell'alterazione, con risultati pratici positivi.

Tra quelli sperimentati, noi intendiamo proporre in definitiva per la applicazione nel campo industriale, particolarmente il dimetilditiocarbammato di zinco (*) e il cloridrato di chinina.

Questi prodotti, comparativamente, nelle prove *in vitro* ed in altre collaterali aventi carattere semindustriale, hanno protetto le pelli dall'attacco del « calore rosso » per un tempo che supera largamente il periodo massimo di conservazione delle pelli stesse per la utilizzazione nella industria dei manufatti.

Circa il meccanismo di azione dei ditiocarbammati sulle cellule microbiche si ritiene che questi derivati dell'acido ditiocarbammico (in cui l'idrogeno dell'amina è sostituito da radicali alchilici od arilici e quello unito al solfo è sostituito da un metallo o da un radicale salificantesi),

---

(*) Qui in Italia il prodotto tecnico è noto col nome di « Ziram » ed il prodotto commerciale è indicato con nomi diversi (Criptam, Mezene, ecc.) e possiede un determinato titolo (30, 80, 90, 97% di Ziram tecnico).

agiscono da microbicidi non per la presenza del solfo nella loro molecola ma per l'attività antimicrobica che viene esplicata piuttosto dalla intera molecola il cui gruppo $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-$ deve trovarsi allo stato ionico od in una struttura tale che al predetto stato possa essere indotto mercè, ad esempio, il sistema ossido-riduttivo delle cellule, con conseguente inibizione dell'attività enzimatica cellulare a seguito della formazione di complessi con i componenti metallici degli enzimi stessi (Goidanich [14]).

Fra i composti suddetti (che hanno rivoluzionato la moderna chimica dei fitofarmaci con applicazioni sempre più estese nel settore dei fungicidi) noi abbiamo scelto quello che, contenendo una dialchilamina ed una sola unità ditiocarbammica, è da ritenersi il più idoneo in quanto unisce ad una manifesta attività inibitrice verso lo sviluppo microbico anche — e quel che più conta — una persistenza di azione.

E' auspicabile che ulteriori studî vengano condotti al riguardo, al fine di chiarire l'intero meccanismo di azione della predetta serie di composti.

Per ciò che concerne la chinina, pur non essendo del tutto concordi i ricercatori nel riconoscere ad essa una spiccata attività disinfettante di ordine generale (Simon [19], è noto però che essa ha un meccanismo di azione che si manifesta paralizzando il protoplasma cellulare con conseguente depressione e fino alla inibizione dell'attività enzimatica cellulare ed arresto dei processi biochimici di ossidazione, di sintesi, di decomposizione, ecc. (Cazzani [4]).

Da tutto quanto precede, per l'applicazione al campo industriale delle sostanze di cui patrociniamo l'impiego, si tratterà di utilizzare il NaCl commerciale addizionato di una delle predette sostanze le quali potranno essere impiegate o disperdendole in acqua a caldo e irrorando il NaCl, ovvero aggiungendole ad una aliquota di NaCl finemente tritata con la quale verrà trattata l'intera massa di sale.

A tal fine, le percentuali delle sostanze predette, riteniamo debbano essere rispettivamente del 0,0035% e del 0,02% su peso-sale.

Sentiamo il dovere di ringraziare gli Organi scientifici dell' U. S. Department of Agriculture di Washington per l'interesse manifestato anche durante lo svolgimento delle ricerche e per averci voluto gentilmente comunicare in data 24 ottobre 1962, con lettera prot. UR-E15-(60)-5, FG-It-102, a firma del Direttore Dr. William F. Talburt dell'United States Department of Agriculture — Agricultural Research Service —

European Regional Office - American Embassy, Rome, Italy, fra l'altro, quanto segue :

« The grantee has completed the preliminary phases of the project with « satisfactory results. The characterization of the organisms associated with « " red heat " of cattlehides has resulted in three rather extensive publica- « tions. Evidently considerable progress has been made in the second phase « of the project to find ways and means to inhibit the development of " red « heat ". The present report mentions the several effective agents have been « found for controlling " red heat " on cattlehides. This is most encouraging « and we look forward to learning more about them ».

Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie concianti. — Napoli - Torino.

Direttore: Prof. Dott. ENRICO SIMONCINI

Istituto di Microbiologia agraria e tecnica della Università degli Studi di Napoli.

Direttore: Prof. Dott. MARIO FORMISANO

R i a s s u n t o

Per impedire il manifestarsi del « calore rosso » sulle pelli bovine salate sono stati sperimentati diversi prodotti chimici inorganici ed organici, addizionati al NaCl commerciale.

Dai risultati conseguiti è stato constatato che taluni di essi non hanno consentito l'insorgere dell'alterazione per un tempo che supera ampiamente il periodo normale di conservazione delle pelli da destinarsi alle utilizzazioni industriali.

Comparativamente, le sostanze che si sono manifestate maggiormente efficaci sono state il dimetilditiocarbammato di zinco ed il cloridrato di chinina.

R é s u m é

On a employé plusieurs produits inorganiques et organiques, qui ont été additionés au NaCl commercial pour empêcher le paraître du « rougissement » sur les peaux bovines salées.

Des résultés obtenus on a constaté que, parmi les susdits, quelqun n'a pas permis le paraître de l'altération pendant un temps qui surpasse ample-

ment la période normale de conservation des peaux qui seront destinées aux utilisations industrielles.

Par comparaison, les substances qui ont manifesté plus de puissance ont été le diméthyldithiocarbammate de zinc et le chlorhydrate de quinine.

Summary

Several inorganic and organic chemicals, which had been added to commercial NaCl, have been with a view to prevent the appearance of the « Red Heat » on salted bovine hides.

The results obtained show that some of these chemicals inhibit the occurrence of this alteration for a period which greatly exceeds the standard preservation time of hides designed for industrial uses.

Zinc dimethyldithiocarbamate and quinine chlorhydrate have proved to be most effective, comparatively.

Zusammenfassung

Zur Hemmung des Rotwerdens gesalzener Rindhaüte wurden verschiedene anorganische bzw. organische Chemikalien untersucht, um einen unter denen wählen zu können der am besten als Zusatz zu NaCl sich eignet. Die gefundenen Werte lassen erkennen, das einige Zusätze die Schade so lange gehemt haben das weitgehend ein normalen Konservierungsperiode überschritten wurde.

Von allen Konservierenden Zusätze zum Salz erwiesen sich als zweckmässigsten die Zinkdimethyl-di-thiocarbaminsaüre bzw. der Chininchlorhydrat.

BIBLIOGRAFIA

[1] Arnold E. : Preservation of hides and skins. *Das Leder*, vol. 7, 1956, p. 215.

[2] Brown E. D. *Jr.*, Schenectady N. Y. : Treatment of Leather with Methyl-Polysiloxanes. U. S. Pat., in *Jour. Americ. Leather Chem. Assoc.*, vol. 52, 1957, p. 586.

[3] Burton D., Reed R., Flint F. O. : Brit Pat., in *Journ. Americ. Leather Chem. Assoc.*, vol. 53, 1958, p. 307.

[4] Cazzani U. : *Medicamenta*, ed. Cooperat. Farmaceutica, Milano, vol. 2°, 1949, p. 2227.

[5] Cordon T. C., Beebe C. W., Luvisi F. P. : Preservation of Hides, U. S. Pat., in *Journ. Soc. Leather Trades' Chem.*, vol. 46, 1962, p. 81.

[6] DEMPSEY M. : The use of disinfectants in bringing frigorifico hides. *Journ. Soc. Leather Trades' Chem.*, vol. 42, 1958, p. 39.

[7] DEMPSEY M., GREEN G. H. : The use of sodium hypochlorite and sodium chlorite in soaking dried hides. *Journ. Soc. Leather Trades' Chem.*, vol. 46, n. 2, 1962, p. 76.

[8] FORMISANO M. : Ricerche sul « calore rosso » delle pelli salate. Nota I. *Boll. Staz. Sperim. Industria Pelli e Mat. concianti*, vol. 38, n. 1, 1962, p. 11.

[9] FORMISANO M. : Ricerche sul « calore rosso » delle pelli salate. Nota II. Isolamento e caratterizzazione degli agenti microbici causanti l'alterazione. *Ibidem*, n. 2-3, 1962, p. 100 e p. 183.

[10] FORMISANO M., MEDURI A., VOLPE T. : Ricerche sul « calore rosso », ecc. Nota III. Indagini microbiologiche, chimico-fisiche ed istologiche. *Ibidem*, n. 5, 1962, p. 325.

[11] GASTELLU C., JULLIEN I., PREVOT J., GINISTY A. M. : Etude concernant l'amélioriation de la qualité de la peau brute. *Bull. Assoc. Fran. Chim. Industr. Cuir*, vol. 21, n. 1, 1959, p. 16.

[12] GEIGY J. R. : Improved fungicidal agents and their use. Brit. Pat., in *Journ. Soc. Leather Trades' Chem.*, vol. 46, n. 10, 1962, p. 355.

[13] GIUA M. : *Trattato di chimica industriale*, ediz. UTET, Torino, vol. VI, tomo I, 1959, p. 747.

[14] GOIDANICH G. : *Manuale di patologia vegetale*, ed. EDA, Bologna, vol. I, 1959, p. 344.

[15] HAUSAM W. : Bakteriologie in der Gerberei und Desinfektionsmöglichkeitem. *Das Leder*, vol. 9, n. 10, 1958, p. 260.

[16] NANDY S. C., SEN S. N. : A new hide preservative: paludrine. *Bull Centr. Leather Research Inst. Madras*, vol. 6, n. 7, 1960, p. 315.

[17] ORLITA A., ORLITOVA J.: Leather protection against molds., in *Journ. Americ. Leather Chem.. Assoc.*, vol. 57, n. 6, 1962, p. 286.

[18] RIESS F. W. : The influence of raw hide conservation on finishing. *Leder Kurier*, vol. 5, 1961, p. 153.

[19] SIMON I. : *Trattato di farmacologia*, ed. UTET, Torino, 1947, p. 919.

[20] SIMONCINI A. : Concia al cloro. Studio sugli agenti cloranti e possibilità di pratico impiego. *VI Congr. Intern. Chimici Cuoio*, Monaco, settembre, 1959.

[21] TANCOUS J., RODDY W. T., O'FLAHERTY F. : *Skin, Hide and Leather Defects.*, ed. Thanners' Council Laboratory, Cincinnati, 1959.

[22] TAYLOR M. C., WHITE J. F., VINCENT G. P., CUNNINGHAM G. L. : Sodium chlorite, properties and reaction. *Ind. Eng. Chem.*, vol. 32, 1940, p. 899.

[23] WOODROFFE F. W., CANGHLEY F. G., PATTINSON M. E. : The control of hard spot and red heat on wet salted calfskins. *Jour. Soc. Leather Trades' Chem.*, vol. 41, 1957, p. 206.

[24] WÜRTENBERGER R. : Rohhautkonservierung. *Das Leder*, vol. 9, n. 10, 1958, p. 260.